



# PATENTSCHRIFT 144 264

## Ausschließungspatent

Ertelt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>3</sup>

(11)	144 264	(44)	08.10.80	3(51)	C 07 F 9/09
(21)	AP C 07 F / 213 626	(22)	14.06.79		
(31)	P-207 639	(32)	15.06.78	(33)	PL

(71) siehe (73)

(72) Sledzinski, Bohdan, Dr.; Zerkowski, Zdzislaw, Dipl.-Ing.;  
Swietoslawski, Janusz, Dipl.-Ing.; Silowiecki, Andrzej,  
Dipl.-Chem.; Cieslak, Marek, Dipl.-Ing., PL

(73) Instytut Przemyslu Organicznego, Warszawa, PL

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,  
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von  
0,0-Dimethyl-0-2,2-dichlorvinylphosphat

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 0,0-Dimethyl-0-2,2-dichlorvinylphosphonat, genannt Dichlorphos. Diese Verbindung wird angewandt als Schädlingsbekämpfungsmittel in der Landwirtschaft, in der Veterinärmedizin und auf dem Hygienesektor. Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung von Dichlorphos durch Einwirkung von basischen Reagenzien auf 1-Hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-0,0-dimethylphosphonat, genannt Trichlorphon, in Gegenwart eines organischen, nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittels in der Weise, daß die Umsetzung in Gegenwart eines quaternären Ammoniumsalzes und/oder eines ternären Amins erfolgt, welches in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf 1-Hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-0,0-dimethylphosphonat, angewandt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 90% an sehr reinem 0,0-Dimethyl-0-2,2-dichlorvinylphosphonat.

## Verfahren zur Herstellung von O,O-Dimethyl-O-2,2-dichlorvinylphosphat

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von O,O-Dimethyl-O-2,2-dichlorvinylphosphat. Die erfindungsgemäß hergestellte Verbindung ist ein phosphororganisches Insektizid mit dem Trivialnamen Dichlorphos. Diese Substanz findet in Form verschiedener Präparate breite Verwendung zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen, in der Veterinärmedizin und Sanitätshygiene.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind zwei Grundverfahren der Dichlorphosherstellung bekannt. Das erste ist zum Beispiel in den US-PS Nrn. 2 899 456, 2 956 073 dargestellt und besteht in der Reaktion von Trimethylphosphit mit Chloral. Die Reaktion verläuft mit großer Ausbeute, ca. 90 %, und das entstehende Produkt ist leicht von flüchtigen Verunreinigungen zu reinigen. Dadurch zeichnet sich das auf diesem Wege erhaltene Dichlorphoskonzentrat durch eine hohe Qualität aus. Nachteil dieses Verfahrens ist die Notwendigkeit, Trimethylphosphit und Chloral mit einem hohen Reinheitsgrad anzuwenden. Dadurch werden die Herstellungskosten von Dichlorphos erhöht.

Nach einem zweiten Verfahren, das u.a. aus der DE-PS Nr. 1 003 720 und der FR-PS Nr. 1 550 237 bekannt ist, wird die

24.9.1979

AP C 07 F/213 626

Umwandlung von 1-Hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-O,O-di-methylphosphonat, einem Insektizid mit dem Trivialnamen Trichlorphon, zu Dichlorphos ausgenutzt in Gegenwart von basischen Faktoren, z.B. wässrigen Lösungen der Hydroxide oder Karbonate der Alkalimetalle und des Ammoniaks. Durch einen komplizierten Vorgang erfolgen in den Umwandlungsstufen die Entziehung des Chlorwasserstoffmoleküls aus dem Trichlorphonmolekül sowie die innermolekulare Umlagerung zur Dichlorphosstruktur. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Trichlorphon in Dichlorphos vergrößert sich mit der Basizitätssteigerung des chlorwasserstoffbindenden Mittels und Temperaturanstieg. Bei der erwünschten Umwandlung von Trichlorphon in Dichlorphos in Gegenwart einer Base treten Nebenreaktionen von Dichlorphos- und Trichlorphonzerfall auf, vor allem Hydrolyse- und Desalkylierungsreaktionen. Besonders anfällig gegen hydrolytische Zersetzung in wässriger basischer Lösung ist Dichlorphos, dessen Halbwertszeit bei einer Temperatur von 28 °C bei pH 11 12 Min. beträgt. Die gewonnene Menge an Dichlorphos aus Trichlorphon hängt hauptsächlich vom Verlauf der Nebenreaktionen ab. Die Verfahrensbedingungen dieses Verfahrens werden daher zur Einschränkung von Nebenreaktionen variiert, z. B. durch Temperaturerniedrigung, Abkürzung der Reaktionszeit, Auswahl entsprechend niedriger Konzentrationen und des basischen Faktors, Anwendung eines nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels u.a. Die auf solche Weise erhaltene Dichlorphosausbeute beträgt grundsätzlich nicht mehr als 60 %, und das Produkt enthält mehr Verunreinigungen als das auf Phosphit-Chloral-Weise erhaltene Produkt. Niedrige Herstellungskosten im Vergleich mit dem Phosphit-Chloral-Verfahren sowie Leichtigkeit der Durchführung des Umwandlungsprozesses von Tri-

chlorphon in Dichlorphos bewirken, daß trotz kleiner Ausbeute dieses Verfahren eine breite praktische Verwertung fand.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens für die Herstellung von Dichlorphos aus Trichlorphon, das eine höhere als die bisher erzielte Umwandlungsausbeute ermöglicht.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, derartige Reaktionsbedingungen aufzufinden, daß bei der Umwandlung von Trichlorphon in Dichlorphos die gewünschte Verbindung in guter Ausbeute und hoher Reinheit erhalten wird.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß die Zugabe von quaternärem Ammoniumsalz und/oder ternärem Amin in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent der Trichlorphonmenge eine Erhöhung des Umwandlungsgrades von Trichlorphon durch Beeinflussung der basischen Faktoren verursacht sowie in bedeutendem Maß die hydrolytische Zersetzung des hergestellten Dichlorphos in einem weiten pH-Bereich des Reaktionsmediums begrenzt. Im Falle der Anwendung von katalytischen Mengen der quaternären Ammoniumsalze und ternären Amine kann man eine Mischung mit einem Komponentenverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 anwenden. In dem erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige quaternäre Ammoniumsalze in katalytischen Mengen angewandt werden, besonders aber die quaternären Ammoniumsalze, die im Molekül wenigstens ein Alkylradikal mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen und/oder ein

24.9.1979

AP C 07 F/213 626

aus wenigstens sechs  $-OC_2H_4-$ -Fragmenten zusammengesetztes Polyoxyäthylenradikal enthalten.

Es ist vorteilhaft, als ternäre Amine Trialkanolamine zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Dichlorphos besteht in der Umwandlung von Trichlorphon unter dem Einfluß von basischen chlorwasserstoffbindenden Faktoren, wie Hydroxide oder Karbonate der Alkalimetalle, z. B. Natrium, Kalium und auch Kalzium oder Ammoniak, die in Form von wässrigen Lösungen in einem breiten Konzentrationsbereich verwendet werden können. Eine Konzentration im Bereich von 5 bis 25 Gewichtsprozenten des basischen Faktors in der wässrigen Lösung ist am besten geeignet. Zur Sicherung des richtigen Verlaufes der Umsetzung wird ein Überschuß des basischen Faktors bezüglich des angewandten Trichlorphons eingesetzt. Die zur Umwandlung von Trichlorphon in Dichlorphos notwendige Basenmenge hängt von der Art und Konzentration des basischen Faktors, wie auch von der Temperatur und der Reaktionsdauer ab. Ein geeignetes Molverhältnis zu Trichlorphon liegt beispielsweise in der Größenordnung von 1,2 : 1,6 bis 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Dichlorphos aus Trichlorphon kann in einem breiten Temperaturbereich, beispielsweise von  $-20$  bis  $100^{\circ}C$  ausgeführt werden, was vor allem von der Art und Konzentration des basischen Faktors abhängig ist. Die günstigen Ergebnisse werden erzielt, wenn die Umwandlung von Trichlorphon bei Anwesenheit von Alkalihydroxiden bei einer Temperatur von  $0$  bis  $50^{\circ}C$  und bei Anwesenheit von Alkalikarbonaten bei einer Temperatur von  $30$  bis  $80^{\circ}C$  ausgeführt wird.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden organische, nicht mit Wasser mischbare Lösungsmittel verwendet, die bei einer Temperatur von  $-20$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  nicht mit Alkalihydroxiden und Alkalikarbonaten reagieren, z. B. Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Methylenchlorid, Trichloräthylen, Kohlenstofftetrachlorid und andere. Besonders geeignet sind solche Lösungsmittel, in welchen die Trichlorphosphon- und Dichlorphosphorslöslichkeit verhältnismäßig hoch ist.

Die Möglichkeit, daß das erfindungsgemäße Verfahren im basischen Medium in Gegenwart eines quaternären Ammoniumsalzes und/oder ternären Amins mit einem schnellen Reaktionsverlauf bei verhältnismäßig hoher Temperatur und dadurch erleichterter Reaktionswärmeabnahme sowie kleiner Empfindlichkeit des Dichlorphosphors gegen hydrolytische Aufspaltung ausgeführt werden kann, ermöglicht eine periodische oder kontinuierliche Anwendung in großtechnischem Maßstab. Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Vergleich zu bekannten Verfahren einfacher, ergiebiger und weniger abhängig vom ungünstigen Einfluß zufälliger Kennwerteänderungen.

#### Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Dichlorphosphor soll an Hand der nachstehenden Beispiele erläutert werden.

Beispiel I. In einen 200-ml-Glaskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter werden 27,1 g Trichlorphosphon mit einem Gehalt von 95 % 1-Hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-0,0-dimethylphosphonat, 100 ml Methylenchlorid und 0,8 g Triäthanolamin eingeführt. Der Kolbeninhalt wird bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  gemischt. Innerhalb 10 Minuten werden

24.9.1979

AP C 07 F/213 626

56,1 g 20%ige wässrige Kaliumhydroxid-Lösung bei gleichzeitiger Abkühlung in einem Kühlbad eingetröpfelt. Danach wird der Kolbeninhalt bei der gleichen Temperatur weitere 30 Minuten gerührt. Danach werden die Schichten getrennt, und die organische Schicht wird im Drehverdampfer bei 50 °C und 20 mm Hg konzentriert. Es werden 30,3 g Dichlorphos mit einem Gehalt von 96 % O,O-Dimethyl-2,2-dichlorvinylphosphat mit einer Ausbeute von 88 % erhalten. Das Produkt wird mittels der magnetischen Proton- und Phosphoresonanz identifiziert und mengenmäßig mit der Infrarot-Spektrophotometermethode bestimmt.

Bei der oben angegebenen V erfahrungsweise, jedoch ohne Zugabe von ternärem Amin, wurden 13,4 g des 86%igen Dichlorphos mit einer Ausbeute von 52 % erhalten.

Beispiel II. In einen wie im Beispiel I ausgestatteten Kolben werden 27,1 g von 95%igem Trichlorphon, 100 ml Chloroform und 0,8 g Methyl-di(polyoxyäthylen)-stearyl-ammoniumchlorid (Polyoxyäthylenradikal aus 11 -OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Fragmenten zusammengesetzt) eingeführt. Der Kolbeninhalt wird bei einer Temperatur von 60 °C gemischt. Innerhalb 10 Minuten werden 79,5 g einer 20%igen wässrigen Natriumkarbonat-Lösung eingetröpfelt, wonach der Kolbeninhalt bei der gleichen Temperatur weitere 30 Minuten gerührt wird. Nach Abkühlung wird die organische Schicht abgetrennt und im Drehverdampfer bei 50 °C und 20 mm Hg konzentriert. Es werden 20,6 g des 94%igen Dichlorphos mit einer Ausbeute von 87 % erhalten. Bei der Durchführung des Verfahrens unter den oben angegebenen Bedingungen, jedoch ohne Zugabe des quaternären Ammoniumsalzes, wurden 15,9 g des 86%igen Dichlorphos mit einer Ausbeute von 62 % erhalten.

24.9.1979

AP C 07 F/213 626

Beispiel III. In einen wie im Beispiel I ausgestatteten Kolben werden 27,1 g von 95%igen Trichlorphon, 100 g Methylenchlorid, 0,5 g Triäthanolamin und 0,5 g Methyl-di(polyoxyäthylen)-stearyl-ammoniumchlorid (Polyoxyäthylenradikal aus 11  $-OC_2H_4-$ -Fragmenten zusammengesetzt) eingeführt. Der Kolbeninhalt wird bei einer Temperatur von 20 °C gemischt, und innerhalb 10 Minuten werden 36 g einer 20%igen wässrigen Natriumkarbonat-Lösung bei gleichzeitiger Abkühlung in einem Kühlbad eingetröpfelt, wonach der Kolbeninhalt bei dergleichen Temperatur weitere 30 Minuten gerührt wird. Die Schichten werden getrennt, und die organische Schicht wird im Drehverdampfer bei 50 °C und 20 mm Hg konzentriert. Es werden 20,5 g Dichlorphos mit einem Gehalt von 96 % 0,0-Dimethyl-O-2,2-dichlorvinylphosphonat mit einer Ausbeute von 89 % erhalten.



24.9.1979

AP C 07 F/213 626

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von O,O-Dimethyl-O-2,2-dichlorvinylphosphat durch Einwirkung von basischen Reagenzien auf 1-Hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-O,O-dimethylphosphonat in Gegenwart eines organischen, nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittels, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung in Gegenwart eines quaternären Ammoniumsalzes und/oder eines ternären Amins ausgeführt wird, welches in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf 1-Hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-O,O-dimethylphosphonat, angewandt wird.